

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-160399

(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/88
// H01M 8/10

(21)Application number : 11-345459

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 03.12.1999

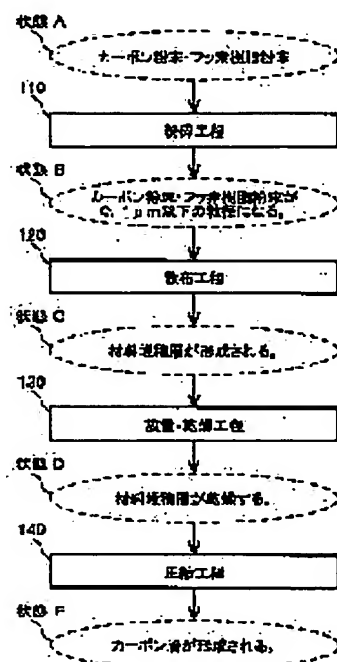
(72)Inventor : KOYASHIKI YASUSHI
TAGUCHI TORU

(54) ELECTRODE FOR SOLID POLYMER FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFORE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure stable cell performance by enabling it to perform satisfactory diffusion of gases necessary for the reaction, while retaining mechanical strength for the electrode, and in particular, by forming a carbon layer which has a smooth surface, regardless of unevenness of the electrode substrate and has an improved uniform water repellency.

SOLUTION: A carbon powder and a fluororesin powder (condition A) are crushed by a homogenizer or a chemical cotter in the crushing step 110, and each grain diameter is made 0.1 μm or less (condition B). In the dispersion step 120, by dispersing the crushed carbon powder and fluororesin powder alternately on the electrode substrate with a spreader using an air spray method, a laminated material deposition layer is formed (condition C). In a shelf/dry step 130, the material deposition layer is dried at a temperature lower than the melting temperature of fluororesin and is stabilized (condition D). In the compression step 140, the surface of the material deposition layer is compressed by a roller, and the carbon layer with smooth surface is formed (condition E).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-160399
(P2001-160399A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	C 5 H 0 1 8
// H 0 1 M 8/10		8/10	5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-345459	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成11年12月3日 (1999. 12. 3)	(72) 発明者	古屋 敷 泰 神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内
		(72) 発明者	田口 徹 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内
		(74) 代理人	100081961 弁理士 木内 光春

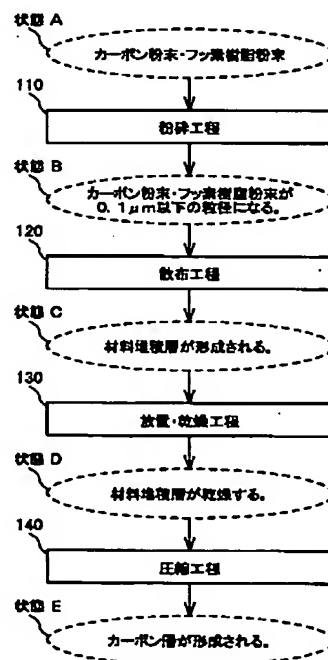
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の電極とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極の機械的な強度を確保しながら、反応に必要な気体の拡散を良好に行うことを可能にし、特に、電極基材の凹凸に関わらず平滑な表面を持つ、均一で撥水性に優れたカーボン層を形成し、安定な電池性能を確保する。

【解決手段】 カーボン粉末とフッ素樹脂粉末（状態 A）を、粉碎工程 110 においてホモジナイザーまたはケミカルカッターにより粉碎し、それぞれ 0.1 μm 以下の粒径とする（状態 B）。散布工程 120 において、粉碎したカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を、散布機により、エアスプレー方式で電極基材上に交互に散布することにより、積層状の材料堆積層を形成する（状態 C）。放置・乾燥工程 130 において、材料堆積層を、フッ素樹脂の熔融温度より低い温度で乾燥し、安定化する（状態 D）。圧縮工程 140 において、材料堆積層の表面をローラにより圧縮し、表面の平滑なカーボン層を形成する（状態 E）。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜を挟んで、燃料電極および酸化剤電極を配置し、各電極の電極基材にカーボン層および触媒層を形成してなる固体高分子型燃料電池の電極の製造方法において、

前記カーボン層を形成する工程が、

カーボン粉末とフッ素樹脂粉末を粉砕機で粉砕する粉砕工程と、

前記粉砕工程によって粉砕されたカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を含む材料を、散布機を用いて電極基材上に散布することにより、材料堆積層を形成する散布工程とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項2】 前記散布工程において、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末とを前記散布機を用いて前記電極基材上に交互に散布し、カーボン粉末層とフッ素樹脂粉末層を交互に有する積層状の材料堆積層を形成することを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項3】 前記散布工程において、前記散布機にアースを施すと共に、ステンレス線のメッシュでアースを取ることを特徴とする請求項1または2記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項4】 前記散布工程において、前記散布機にイオン発生器を設置し、前記電極基材にプラス電荷を帯電させ、前記材料にマイナス電荷を帯電させることを特徴とする請求項1または2記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項5】 前記散布工程において、前記材料を前記散布機を用いて電極基材上に散布する際に、この電極基材背面より吸引を行い、前記カーボン層を形成する前記工程が、前記散布工程によって形成された材料堆積層を、300℃以上の温度で加熱処理する加熱工程をさらに有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項6】 前記散布工程において、前記散布機に、カーボン粉末用とフッ素樹脂粉末用の個別のノズルを設け、個々のノズルからカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を噴霧させてこれらの粉末を混合しながら前記電極基材上に同時に散布することにより、材料堆積層を形成することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項7】 前記フッ素樹脂粉末用のノズルを、フッ素樹脂粉末の噴霧時にこのフッ素樹脂をせん断できる構造とすることを特徴とする請求項6記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項8】 前記散布工程において、エアレスブレイ方式によって前記材料を前記電極基材上に噴霧することにより、材料堆積層を形成することを特徴とする請求

項1記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項9】 前記カーボン層を形成する前記工程が、前記散布工程によって形成された材料堆積層の表面を、ローラによって圧縮する圧縮工程をさらに有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項10】 前記カーボン層を形成する前記工程が、

前記散布工程によって形成された材料堆積層を、フッ素樹脂の熔融温度より低い温度で乾燥する乾燥工程をさらに有することを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項11】 前記粉砕工程において、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末をその粒径がいずれも0.1μm以下となるように粉砕することを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項12】 前記電極基材として、カーボンペーパーを用いることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項13】 固体高分子電解質膜を挟んで、燃料電極および酸化剤電極を配置し、各電極の電極基材にカーボン層および触媒層を形成してなる固体高分子型燃料電池の電極において、前記請求項1～12に記載の製造方法の中から選択された方法によって製造されたことを特徴とする固体高分子型燃料電池の電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関し、特に、燃料電池の電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、燃料の有している化学的エネルギーを直接電氣的エネルギーに変換する装置である。この燃料電池は通常、電解質を挟んで一対の多孔質電極を配すると共に、一方の電極の背面に水素などの気体燃料を接触させ、また、他方の電極の背面に酸素などの酸化剤を接触させ、この時に起こる電気化学反応により発生する電気エネルギーを一対の電極から取り出すように構成されている。

【0003】燃料電池のうち、固体高分子型燃料電池（以下、PEFCと称する）は、電解質として固体高分子電解質膜を使用するものである。この固体高分子電解質膜は、一般にパーフルオロスルホン酸からなり、イオン導電性を有する。この固体高分子電解質膜が低温で導電性を有するため、PEFCはその他の形式の燃料電池に比較して低温（60℃～120℃）で動作する。そのため、電池を構成する材料に対する制約が少なく、短時間に起動可能という特徴を持つ。

【0004】従来の固体高分子型燃料電池における単電池の構成を、図5を用いて説明する。この図5に示すように、単電池1は、固体高分子電解質膜2の両面に燃料電極3と酸化剤電極4とを配置し、各電極3、4の背面に、気体不透過性のセパレータ5を配置して構成されている。この単電池1において、燃料電極3と酸化剤電極4の各々は、いずれも、電極基材11とその表面に形成されるカーボン層12および触媒層13から構成される。また、燃料電極3背面のセパレータ5には、燃料の流路となる燃料溝6が設けられており、酸化剤電極4背面のセパレータ5には、空気の流路となる空気溝7が設けられている。

【0005】このような構成を有する単電池1において、各電極3、4を構成するカーボン層12は、ガス拡散層として機能するが、このように、電極基材11と触媒層13の間の中間層として、カーボン層12などのガス拡散層を形成する構成は、例えば、米国特許第5,620,807号公報中に記載されている。このようなガス拡散層は、電極での生成水が拡散・除去される速度の制御や、供給される気体中に含まれる水分の拡散速度の制御を行うものである。これらの作用により、燃料電池の運転に当たっては、外部からの水分供給量に電池の特性が過敏に反応することなく、安定した運転が可能である。

【0006】一方、従来、電極の製造方法において、特に、触媒層を形成する方法としては、貴金属触媒を表面に担持した炭素粉末、電解質となるイオン交換樹脂の溶媒溶液および希釈用の溶媒を混合してスラリーを形成し、このスラリーを電極基材上に塗布した後、溶媒を蒸発・除去して触媒層を電極基材上に形成する方法が存在している。このような触媒層の形成方法は、例えば、特開平6-203848号公報に記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のような従来の電極の製造方法によってカーボン層を形成する場合には、カーボン粉末と希釈液を混合したスラリーを用いてカーボン層を形成する。このスラリーは一般的に、水をベースにしてカーボン粉末、触媒粉末、電解液、およびその希釈液で構成され、さらに、撥水剤としてフッ素樹脂液が加えられる。しかしながら、このスラリーの生成工程においては、混合時の攪拌する過程でカーボン粉末の凝集塊が生じやすいという問題がある。また、スラリーを電極基材に塗布する時に粘度や固形分が推定より多くなり、粘度上昇のため塗布できないことがある。

【0008】ここで、カーボン粉末の凝集塊を生じる問題について説明する。まず、水系にフッ素系樹脂をアルコール分散させる場合には、本質的に、カーボン粉末が分散しにくく、凝集塊が生じやすい。このような凝集塊を生じることなくカーボン粉末を完全に分散させるため

の定型的な手法は確立されていないため、この目的を達するためには、実験的にスラリーの製造条件を決定する必要がある。

【0009】これに対して、フッ素樹脂を混合しなければ、凝集塊は生じにくくなるが、この場合には、形成されるカーボン層に撥水性を付与することができなくなる。カーボン層に撥水性がないと、特に、燃料電池が高電流密度で運転されている際に、凝縮した水が触媒層の気孔を埋めてしまい、反応に必要な気体の拡散が阻害され、電池性能を低下させる恐れがある。

【0010】このような問題点を解決するために、電極基材に予め撥水处理を施し、この電極基材の気孔中に材料を埋め込んで埋設層を形成することにより、反応に必要な気体の拡散経路を確保する方法も存在している。例えば、特開平8-106915号公報においては、電極基材となるカーボンペーパー繊維表面にポリテトラオールオエチレンにて撥水性を具備させた後、電解液を含浸させ、その中に触媒層を埋め込む構成が記載されている。

【0011】この方法でカーボン層を形成する場合には、カーボンペーパーなどの電極基材に予め撥水处理を施し、その電極基材の気孔中に炭素粉末とフッ素樹脂を均一に分布させて撥水性を有するカーボン層を形成する。すなわち、電極基材にフッ素樹脂を含浸して、これをフッ素樹脂の融点を越える温度で焼成した後、カーボンを電極基材の気孔中に埋め込むことにより、カーボン層を形成するものである。このように電極基材の気孔中にカーボン層を埋め込むことにより、触媒表面の過剰な水分は、撥水性のある電極基材から容易に排出可能となり、水分によって気体の拡散が阻害されることを防止できる。

【0012】しかしながら、以上のように、電極基材に撥水处理を施した後、埋設層を形成する方法によってカーボン層を形成する場合には、電極基材の強度と気体の拡散経路の確保とを両立させることが難しいという問題がある。すなわち、カーボン層の厚みは通常10~50μmであるため、電極基材に求められている機械的なサポート機能は、このようなカーボン層と同等の厚みの電極基材では確保できない。その一方で、機械的な強度を確保するために、厚手の電極基材を使用した場合には、この電極基材の厚みに応じてカーボン層の厚みも厚くなり、気体の拡散不良を生じやすくなる。

【0013】また、前記公報のように、固体高分子電解質膜形成用の電解質を電極基材であるカーボンペーパー全体に含浸した場合には、発電に寄与しない電解質が、電極基材の内部に分散し、この電解質が水分を吸収して膨潤することにより、電極基材の気孔を塞ぎ、気体の拡散不良を生じやすくなる。このような電極基材における気体の拡散不良は、電圧低下などの電池特性の低下につながる。一方、電極基材の表面に凹凸がある場合には、

この電極基材に形成されるカーボン層も凹凸表面を有することになり、このことも、電池特性の低下の一因となる。

【0014】本発明は、上記のような従来技術の課題を解決するために提案されたものであり、その目的は、電極の機械的な強度を確保しながら、反応に必要な気体の拡散を良好に行うことができ、特に、電極基材の凹凸に関わらず平滑な表面を持つ、均一で撥水性に優れたカーボン層を有し、安定な電池性能を有する固体高分子型燃料電池の電極を提供することである。また、別の目的は、そのような電極の製造に好適な優れた製造方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は、固体高分子電解質膜を挟んで、燃料電極および酸化剤電極を配置し、各電極の電極基材にカーボン層および触媒層を形成してなる固体高分子型燃料電池の電極の製造方法において、以下のような技術的特徴を有するものである。

【0016】請求項1に記載の方法は、カーボン層を形成する工程が、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末を粉碎機で粉碎する粉碎工程と、この粉碎工程によって粉碎されたカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を含む材料を、散布機を用いて電極基材上に散布することにより、材料堆積層を形成する散布工程とを有することを特徴とするものである。この方法によれば、粉碎機で粉碎された微細粉末を、散布機を用いて散布することにより、電極基材上にカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を均一に分散させることができるため、優れた撥水性を有するカーボン層を形成できる。

【0017】請求項2に記載の方法は、請求項1の方法において、散布工程における材料の散布方法を特定したものである。すなわち、請求項2では、散布工程において、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末とを散布機を用いて電極基材上に交互に散布し、カーボン粉末層とフッ素樹脂粉末層を交互に有する積層状の材料堆積層を形成する。この方法によれば、電極基材上にカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を別々に散布することにより、フッ素樹脂粉末をより均一に分散させることができるため、形成されるカーボン層の撥水性をより向上できる。

【0018】請求項3、4に記載の方法は、請求項1または2の方法において、散布工程における電荷条件を特定したものである。すなわち、請求項3に記載の方法は、散布工程において、散布機にアースを施すと共に、ステンレス線のメッシュでアースを取ることを特徴とするものである。この方法によれば、帯電による材料の反発を防止することができ、電極基材上に材料を良好に付着させることができる。また、請求項4に記載の方法は、散布工程において、散布機にイオン発生器を設置し、電極基材にプラス電荷を帯電させ、材料にマイナス

電荷を帯電させることを特徴とするものである。この方法によれば、電極基材と材料との間の電気力を利用して、電極基材上に材料を付着させやすくすることができる。

【0019】請求項5に記載の方法は、請求項1～4のいずれかの方法において、散布工程における具体的な条件を特定するとともに、カーボン層を形成する工程が、さらに加熱工程を有することを特徴とするものである。すなわち、請求項5では、散布工程において、材料を散布機を用いて電極基材上に散布する際に、この電極基材背面より吸引を行い、加熱工程においては、散布工程によって形成された材料堆積層を、300℃以上の温度で加熱処理する。この方法によれば、電極基材背面からの吸引によって電極基材上に材料を均一に堆積できるため、電極基材の凹凸に関わらず平滑な表面を持つ、均一なカーボン層を形成することができる。また、材料堆積層内部のフッ素樹脂を良好に分散させることができる。したがって、形成されるカーボン層の撥水性をより向上できる。

【0020】請求項6に記載の方法は、請求項1～5のいずれかの方法において、散布工程における材料の散布方法を特定したものである。すなわち、請求項6では、散布工程において、散布機に、カーボン粉末用とフッ素樹脂粉末用の個別のノズルを設け、個々のノズルからカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を噴霧させてこれらの粉末を混合しながら電極基材上に同時に散布することにより、材料堆積層を形成する。この方法によれば、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末の分散性を向上できるため、形成されるカーボン層の撥水性をより向上できる。また、噴霧中にカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を混合できることから、製造が容易になるとともに、安定した製造が可能となる。

【0021】請求項7に記載の方法は、請求項6の方法において、フッ素樹脂粉末用のノズルを、フッ素樹脂粉末の噴霧時にこのフッ素樹脂をせん断できる構造とすることを特徴とするものである。この方法によれば、散布時にフッ素樹脂をせん断して、繊維化し、また微細化することができる。そして、このようなフッ素樹脂の微細化によってカーボン粉末とフッ素樹脂粉末の分散性をより向上できるため、この分散性の向上と繊維化との相乗効果によって、形成されるカーボン層の撥水性をさらに向上できる。

【0022】請求項8に記載の方法は、請求項1の方法において、散布工程における材料の散布方法を特定したものである。すなわち、請求項8では、散布工程において、エアレスブレー方式によって材料を電極基材上に噴霧することにより、材料堆積層を形成する。この方法によれば、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末の分散性を向上できるため、形成されるカーボン層の撥水性をより向上できる。カーボン粉末とフッ素樹脂粉末を希釈せずに

高粘度のまま散布することができるため、材料の使用量を削減することができる。

【0023】請求項9に記載の方法は、請求項1～8のいずれかの方法において、カーボン層を形成する工程が、散布工程によって形成された材料堆積層の表面を、ローラによって圧縮する圧縮工程をさらに有することを特徴とするものである。この方法によれば、ローラの圧縮力によって材料堆積層の表面を平滑化できるため、電極基材の凹凸に関わらず平滑な表面を持つ、均一なカーボン層を形成することができる。

【0024】請求項10に記載の方法は、請求項1～9のいずれかの方法において、カーボン層を形成する工程が、散布工程によって形成された材料堆積層を、フッ素樹脂の熔融温度より低い温度で乾燥する乾燥工程をさらに有することを特徴とするものである。この方法によれば、フッ素樹脂を溶融させずに、材料堆積層を熔融温度より低い温度で乾燥することによって、優れた撥水性を有するカーボン層を短時間で容易に形成することができる。

【0025】請求項11に記載の方法は、請求項1～10のいずれかの方法において、粉碎工程における具体的な条件を特定したものである。すなわち、請求項12では、粉碎工程において、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末をその粒径がいずれも0.1μm以下となるように粉碎することを特徴とするものである。この方法によれば、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末の分散性を向上できるため、形成されるカーボン層の撥水性をより向上できる。

【0026】請求項12に記載の方法は、請求項1～11のいずれかの方法において、電極基材として、カーボンペーパーを用いることを特徴とするものである。この方法によれば、多孔性のカーボンペーパーを使用することにより、良好なカーボン層を形成することができる。すなわち、カーボンペーパーは、導電性で耐食性の炭素繊維から構成されており、なおかつ、多孔性で気体の透過性もよいため、電極基材として一般に用いられている。このカーボンペーパーは、多孔性であることから、本発明のように電極基材の気孔にカーボンを埋め込む構造には適している。

【0027】請求項13に記載の発明は、固体高分子電解質膜を挟んで、燃料電極および酸化剤電極を配置し、各電極の電極基材にカーボン層および触媒層を形成してなる固体高分子型燃料電池の電極であり、請求項1～12に記載の製造方法の中から選択された方法によって製造されたことを特徴とするものである。このような構成を有する電極によれば、その製造方法に応じて、前述の請求項1～12に記載の製造方法の各々について述べたような作用効果が得られるものである。

【0028】

【発明の実施の形態】以下には、本発明に係る実施の形態について、図面を参照して具体的に説明する。

【0029】(1)第1の実施の形態

(構成)本発明に係る第1の実施の形態として、請求項1～4、9～13に記載の発明を適用した実施の形態を、図1、図2、図5を参照して説明する。本実施の形態においては、固体高分子型燃料電池の電極は、図5に示すように、電極基材11とその表面に形成されるカーボン層12および触媒層13から構成される。このうち、電極基材11には、あらかじめ撥水处理を施されており、触媒層13は、カーボン粉末を単体とする貴金属触媒に電解質溶液を含浸させ乾燥したものを電極基材に散布機により散布して形成されており、電極基材よりも薄く形成されている。そして、カーボン層12は、後述するように形成されている。

【0030】電極基材11としては、一般的にはカーボンペーパーを使用する。例えば、東レ株式会社の「TGP-H-090」などのカーボンペーパーが使用できる。ここで、電極基材11の有する気孔は、反応に必要な気体が拡散する経路であるため、電極基材11は気孔を多く有するものが望ましい。例えば、前述のカーボンペーパーは、平均のかさ密度が0.40～0.58g/cm³であるが、かさ密度が小さい方が気孔の割合が大きく気体の拡散係数が大きいため、0.40g/cm³以下のかさ密度である方が望ましい。また、電極基材11の厚みについては、機械的強度を保つために、望ましくは100μm程度以上の厚みが必要である。

【0031】また、電極基材11を撥水处理する方法としては、電極基材11の気孔中にフッ素系樹脂のディスページョン溶液を含浸し、電極基材11を乾燥した後に300℃以上の温度で加熱処理し、電極基材11を構成する材料の表面をフッ素系樹脂で被覆する。

【0032】(カーボン層形成方法)図1は、実際のカーボン層形成方法の手順を示す作業工程図であり、図2は、その散布工程を示す模式図である。まず、図1に示すように、原料として用意したカーボン粉末とフッ素樹脂粉末(状態A)を、粉碎工程110においてホモジナイザーまたはケミカルカッターにより粉碎し、それぞれ0.1μm以下の粒径とする(状態B)。

【0033】次に、散布工程120において、このような0.1μm以下の粒径を持つカーボン粉末とフッ素樹脂粉末を散布機により電極基材11上に散布する。具体的には、図2に示すような散布機20を使用して、カーボン粉末31とフッ素樹脂粉末32を電極基材11上に交互に散布する。ここで、散布機20は、カーボン粉末供給用とフッ素樹脂粉末供給用の各バルブ21、22を有するとともに、これらのバルブ21、22を介して供給された材料を散布するノズル部23を有する。ここで、ノズル部23は、電極基材21の寸法に応じた大きな出口を有しており、電極基材21上に材料を均一に散布できるようにになっている。

【0034】そして、この散布機20を用いて、エアス

プレー方式により、バルブ 21、22 の開閉を切り替えながら、ノズル部 23 からカーボン粉末 31 とフッ素樹脂粉末 32 を電極基材 11 上に交互に散布することにより、カーボン粉末層 33 とフッ素樹脂粉末層 34 を交互に有する積層状の材料堆積層 35 を形成する（状態 C）。なお、図中 36 は、散布機 20 のノズル部 23 からの材料の散布状況を示している。

【0035】また、この散布工程 120 においては、帯電による反発を避けるために散布機 20 にアースを施すとともに、ステンレス線のメッシュを設けてアースをとる。これにより、帯電による材料の反発を防止することができ、電極基材 11 上に材料を良好に付着させることができる。あるいは逆に、散布機 20 にイオン発生器を設置し、電極基材 11 にプラス電荷を帯電させ、カーボン粉末 31 とフッ素樹脂粉末 32 にマイナス電荷を帯電させてもよい。この場合には、電極基材 11 と各粉末 31、32 との間の電気力を利用して、電極基材上に材料を付着させやすくすることができる。

【0036】以上のような散布工程 120 に続いて、放置・乾燥工程 130 において、材料堆積層 35 を、フッ素樹脂の熔融温度より低い温度で放置し、十分に乾燥させる（状態 D）。材料堆積層 35 を乾燥するために、積極的に加熱することも可能であるが、時間がある場合には、材料堆積層 35 をそのまま放置すれば、加熱用の装置や電力が不要となる。いずれの場合にも、続く圧縮工程 140 において、乾燥した材料堆積層 35 の表面をローラにより圧縮することにより、表面の平滑なカーボン層 12 を形成することができる（状態 E）。

【0037】なお、カーボン層 12 は、電極基材 11 の厚みよりも薄く形成され、電極基材 11 の表面付近に存在させるようにする。具体的には、カーボン層 12 は、電極基材 11 の表面に 1 μm 以上の厚みを有するように形成されるが、より望ましくは、表面から 10 μm 程度の厚みで形成される。このようなカーボン層 12 の厚みの調整は、散布工程 120 時における材料の使用量の調整等により容易に行うことができる。

【0038】（作用）以上のように形成されたカーボン層 12 は、これに含まれるフッ素樹脂が電極基材 11 との接着剤として機能するため、これにより、電気的な接触抵抗を低くすることができる。このカーボン層 12 は、触媒層 13 の背面に、カーボン粉末とフッ素樹脂からなるガス拡散層を形成する。このガス拡散層は、前述した従来技術によるガス拡散層と同様に、電極での生成水が拡散・除去される速度を制御する作用や、供給される気体中に含まれる水分の拡散速度を制御する作用を有する。そして、これらの作用により、固体高分子電解質膜 2 に供給される水分量の急激な変化を緩衝できるため、外部からの水分供給量に電池の特性が過敏に反応することなく、安定した運転が可能である。

【0039】特に、本実施の形態においては、電極基材

11 上にカーボン粉末 31 とフッ素樹脂粉末 32 を別々に散布することにより、フッ素樹脂粉末を均一に分散させることができるため、優れた撥水性を有するカーボン層を形成できる。そして、このような優れた撥水性を有するカーボン層 12 を、フッ素樹脂の均一的分散撥水性を有する電極基材 11 の気孔中に埋め込むことができるので、カーボン層 12 の表面と撥水性のある電極基材 11 とが接する形となる。そのため、過剰な生成水は電極基材 11 の構成繊維表面から容易に揮発・除去される。

10 【0040】（効果）以上のように、本実施の形態においては、電極基材 11 の厚みを 100 μm 以上と十分に確保しながらも、優れた撥水性を有するカーボン層 12 を、電極基材 11 と触媒層 13 との間に形成できることから、触媒表面が過剰な水分で覆われることがないため、気体の拡散が阻害されることはない。また、電極基材 11 全体が電解質で覆われることもないため、電解質が吸湿して膨潤し、気孔を塞いで気体の拡散を阻害することも防止できる。したがって、電極基材 11 の強度と気体の拡散経路の確保とを両立することができ、安定な電池性能を得ることができる。

20 【0041】さらに、安定化した材料堆積層 35 の表面をローラにより圧縮することにより、電極基材 11 の凹凸に関わらず平滑な表面を持つ、均一なカーボン層 12 を形成できる。そのため、前述した気体の拡散経路の確保と併せて、より安定な電池性能を得ることができる。

【0042】（変形例）なお、第 1 の実施の形態の変形例として、請求項 5 に記載の発明を適用することも考えられる。この場合には、散布工程において、散布機 20 を用いてカーボン粉末 31 とフッ素樹脂粉末 32 を電極基材 11 上に散布する際に、この電極基材 11 の背面より吸引を行い、形成された材料堆積層 35 を、300℃ 以上の温度で加熱する。

【0043】この場合にも、電極基材背面からの吸引によって電極基材 11 上に材料を均一に堆積できるため、電極基材の凹凸に関わらず平滑な表面を持つ、均一なカーボン層を形成することができる。また、材料堆積層内部のフッ素樹脂を良好に分散させることができる。したがって、第 1 の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

40 【0044】（2）第 2 の実施の形態

本発明に係る第 2 の実施の形態として、請求項 1、6、7、13 に記載の発明を適用した実施の形態を、図 3 を参照して説明する。本実施の形態においては、散布工程における材料の散布方法が前述した第 1 の実施の形態と異なる。すなわち、本実施の形態において、散布機 20 のノズル部 23 には、カーボン粉末用のノズル 24 とフッ素樹脂粉末用のノズル 25 という 2 個のノズルが設けられている。

50 【0045】ここで、両方のノズル 24、25 は密接して配置され、その寸法形状および方向は、各ノズル 2

4、25から噴霧されたカーボン粉末31とフッ素樹脂粉末32がそのノズル24、25の出口近傍で良好に混合されるように決定されている。特に、ノズル24、25の出口の寸法は、噴霧された粉末31、32を均一に混合できるように小さくされており、ノズル部23の出口の寸法は、電極基材21の寸法より小さくなっている。そのため、散布機20の下方には、電極基材移動台26が配置され、電極基材11を移動できるようになっている。なお、フッ素樹脂粉末用のノズル25は、その出口でフッ素樹脂粉末32をせん断できる構造とされている。

【0046】そして、散布工程においては、散布機20を用いて、エアスプレー方式により、それぞれのノズル24、25から、カーボン粉末31とフッ素樹脂粉末32の各流量を制御しながら同時に散布し、噴霧時に両者を混合させながら材料堆積層35を形成する。この場合、カーボン粉末31とフッ素樹脂粉末32は、ノズル24、25の出口近傍で良好に混合されるが、特に、フッ素樹脂粉末32が、ノズル25の出口でせん断され、繊維化され、微細化されるため、カーボン粉末31とフッ素樹脂粉末32との分散性をより向上できる。また、散布しながら電極基材移動台26を少しずつ移動させることにより、電極基材11上に均一な材料堆積層35を形成する。なお、このような散布工程の詳細を除けば、前述した第1の実施の形態と同様の手順により、カーボン層12が形成される。

【0047】したがって、本実施の形態においても、前述した第1の実施の形態と同様に、優れた撥水性を有するカーボン層12を形成することができるため、電極基材11の強度と気体の拡散経路の確保とを両立することができ、安定な電池性能を得ることができる。特に、散布工程において、フッ素樹脂の分散性を向上できるため、カーボン層12の撥水性をさらに向上できる。また、カーボン粉末31とフッ素樹脂粉末32の各流量を制御しながら同時に散布し、噴霧中にこれらの粉末31、32を良好に混合できることから、製造が容易になるとともに、安定した製造が可能となり、電池性能をさらに向上できる。

【0048】(3) 第3の実施の形態

本発明に係る第3の実施の形態として、請求項1、8、13に記載の発明を適用した実施の形態を、図3を参照して説明する。本実施の形態においては、散布工程における材料の散布方法が前述した第1の実施の形態と異なる。すなわち、本実施の形態においては、前述した第2の実施の形態と同様の2個のノズル24、25を有する散布機20と電極基材移動台26を用いて、前述したエアスプレー方式ではなく、エアレススプレー方式によって、高粘度のスラリーを加圧噴霧することにより、カーボン層12を形成する。この場合、散布機20には、図3に示すように、フッ素樹脂粉末32を供給する代わり

に、エアレス加圧フッ素樹脂液41が供給される。なお、このような散布工程の詳細を除けば、前述した第1の実施の形態と同様の手順により、カーボン層12が形成される。

【0049】したがって、本実施の形態においても、前述した第1の実施の形態と同様に、優れた撥水性を有するカーボン層12を形成することができるため、電極基材11の強度と気体の拡散経路の確保とを両立することができ、安定な電池性能を得ることができる。特に、散布工程において、フッ素樹脂の分散性を向上できるため、カーボン層12の撥水性をさらに向上できる。また、カーボン粉末31とエアレス加圧フッ素樹脂液41の各流量を制御しながら同時に散布し、噴霧中にこれらの材料31、41を良好に混合できることから、製造が容易になるとともに、安定した製造が可能となり、電池性能をさらに向上できる。

【0050】(4) 他の実施の形態

なお、本発明は、前述した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で他にも多種多様な変形例が実施可能である。例えば、本発明の重要な構成要素である粉碎工程や散布工程に使用する具体的な装置構成や手順等は、上述したような優れた撥水性を有するカーボン層を形成できる限り、自由に選択可能である。

【0051】

【発明の効果】以上の通り、本発明の製造方法によれば、カーボン粉末とフッ素樹脂粉末を粉碎して、これらの粉末を電極基材上に散布することにより、カーボン層中にフッ素樹脂を均一に分散させることができる。したがって、電極の機械的な強度を確保しながら、反応に必要な気体の拡散を良好に行うことができ、特に、電極基材の凹凸に関わらず平滑な表面を持つ、均一で撥水性に優れたカーボン層を有し、安定な電池性能を有する固体高分子型燃料電池の電極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る第1の実施の形態におけるカーボン層形成方法の手順を示す作業工程図である。

【図2】図1の散布工程を示す模式図である。

【図3】本発明に係る第2の実施の形態における散布工程を示す模式図である。

【図4】本発明に係る第3の実施の形態における散布工程を示す模式図である。

【図5】一般的な固体高分子型燃料電池の単電池を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

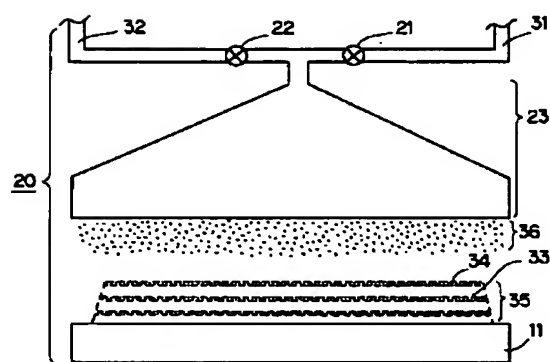
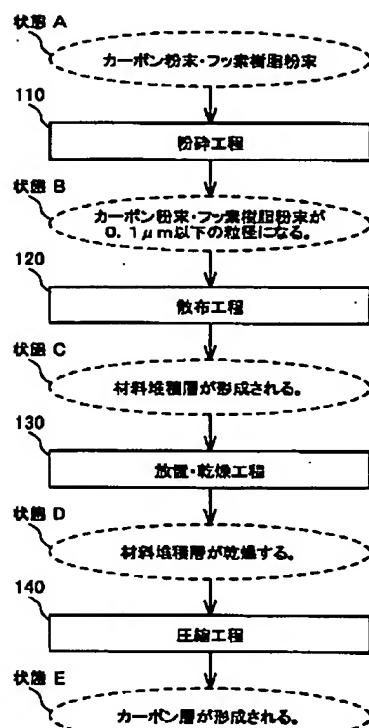
- 1…単電池
- 2…固体高分子電解質膜
- 3…燃料電極
- 4…酸化剤電極
- 5…セパレータ
- 6…燃料溝

7…空気溝
 11…電極基材
 12…カーボン層
 13…触媒層
 20…散布機
 21, 22…バルブ
 23…ノズル部
 24, 25…ノズル
 26…電極基材移動台
 31…カーボン粉末

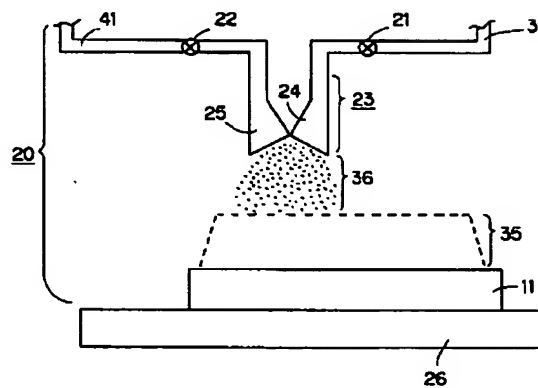
* 32…フッ素樹脂粉末
 33…カーボン粉末層
 34…フッ素樹脂粉末層
 35…材料堆積層
 36…散布状況
 41…エアレス加圧フッ素樹脂液
 110…粉砕工程
 120…散布工程
 130…放置・乾燥工程
 *10 140…圧縮工程

【図1】

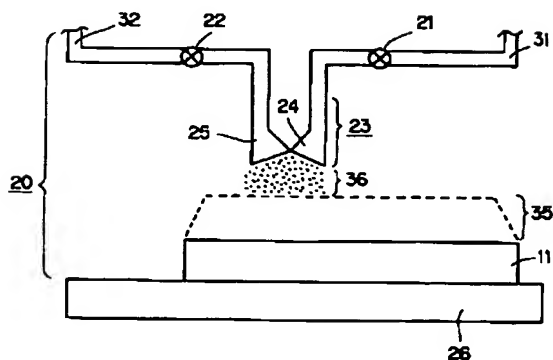
【図2】



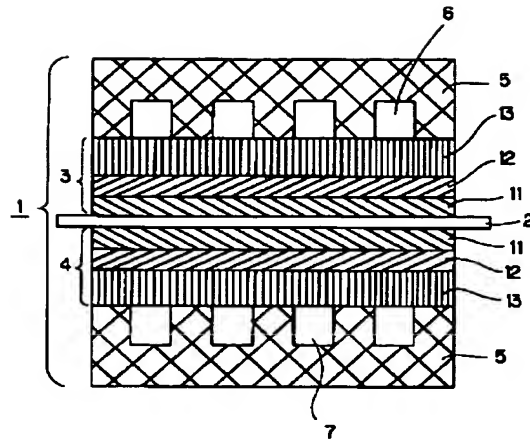
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) SH018 AA06 BB00 BB01 BB03 BB06
 BB08 BB11 CC06 DD06 EE03
 EE05 EE18 HH01 HH08
 SH026 AA06 CC03 CX03 EE02 EE05
 EE19 HH01 HH08